

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89641 ✓

(P2001-89641A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テームコード*(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 8 L 63/00             |      | C 0 8 L 63/00 | C 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 G 59/62             |      | C 0 8 G 59/62 | 4 J 0 3 6   |
| C 0 8 K 5/357             |      | C 0 8 K 5/357 |             |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-271847

(22) 出願日 平成11年9月27日(1999.9.27)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 浜口 昌弘

埼玉県大宮市宮原町1-87-1-411

Fターム(参考) 4J002 CC04X CD04W CE00W CE00X

EN077 EU117 EU207 EU237

EW137 FD14X FD146 FD157

GQ00

4J036 AE05 DC13 DC40 DC46 DD07

FA12 FB08 HA12 JA07 JA08

(54) 【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン、アンチモン、リンを含有しない、難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

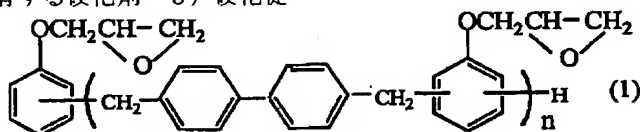
【解決手段】 1) 特定の多官能エポキシ樹脂 2) フェノール性水酸基を有する特定の硬化剤 3) 硬化促進剤 4) 特定のオキサジン化合物を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

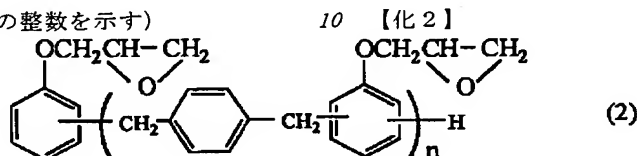
【請求項 1】 1) 式 (1) 及び／又は式 (2) で示されるエポキシ樹脂 2) 式 (3) 及び／又は式 (4) で示されるフェノール性水酸基を有する硬化剤 3) 硬化促

進剤 4) 式 (5) で示されるオキサジン類を必須成分として含有する難燃性エポキシ樹脂組成物。

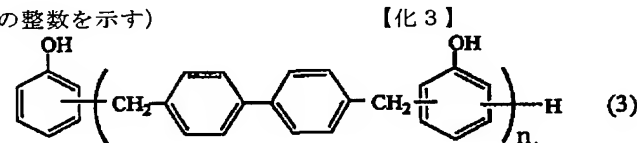
## 【化 1】



(式中の n は 1 から 10 までの整数を示す)

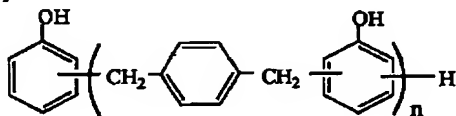


(式中の n は 1 から 10 までの整数を示す)



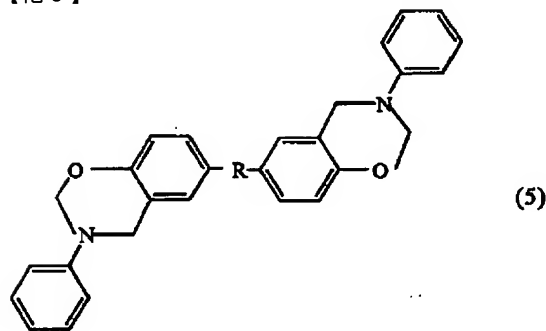
(式中の n は 1 から 10 までの整数を示す)

## 【化 4】



(式中の n は 1 から 10 までの整数を示す)

## 【化 5】



(式 (5) 中、R は直接結合又は炭素数 1 から 3 までの炭化水素を、n は 1 から 10 までの整数をそれぞれ示す)

【請求項 2】 式 (1) 及び／又は式 (2) で示されるエポキシ樹脂中のエポキシ基と式 (3) 及び／又は式

(4) で示される硬化剤中のフェノール性水酸基の比が 1/0.8 ~ 1.0 で、式 (5) で示されるオキサジン類のモル数は式 (1) 及び／又は式 (2) のエポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量当たり、0.05 ~ 0.3 モルである、請求項 1 記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気・電子部品に用いられる、ハロゲン、アンチモン、リンを含まない新規な難燃性エポキシ樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂は、耐熱性、電気特性、力学特性等に優れているため、各種の電気・電子部品用に使われている。そして電気・電子部品用に使されるエポキシ樹脂としては、難燃性が要求され、難燃性を達成するために、電気・電子部品用に使されるエポキシ樹脂組成物にはハロゲン含有エポキシ樹脂を使用したり、アンチモン化合物の添加が主に行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、環境問題に対する意識の高まりと共に、環境を汚染する物質を低減する要求が非常に強くなってきた。これにともない、ハロゲンは焼却時、焼却条件によってはダイオキシン関連物質の発生が疑われること、アンチモンは発ガン性の疑いがあるため、これらの物質を含まない難燃性のエポキシ樹脂組成物の要求が強くなっている。その代替品として、リン系難燃剤の使用が検討されているが、環境汚染の可能性もあり、好ましくない。本発明はハロゲン、アンチモン、リンを含有しない、環境に優しい難燃性のエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 ハロゲン、アンチモン、リンを含有しない、環境に優しい難燃性のエポキシ樹脂組成物を得るために、種々検討の結果、エポキシ樹脂、硬化剤、添加剤に特定のものを選択しこれから得られる

3

4

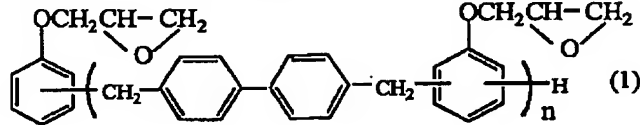
エポキシ樹脂組成物が難燃性に優れていることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち、本発明は(1)式(1)及び／又は式(2)で示されるエポキシ樹脂(2)式(3)及び／又は式(4)で示されるフェノール性水酸

基を有する硬化剤(3)硬化促進剤(4)式(5)で示されるオキサジン類を必須成分として含有する難燃性エポキシ樹脂組成物、

【0006】

【化6】

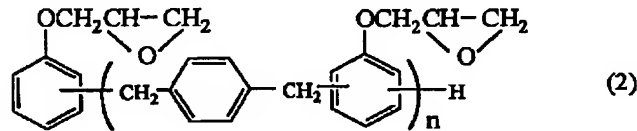


(1)

【0007】(式中のnは1から10までの整数を示す)

【0008】

【化7】

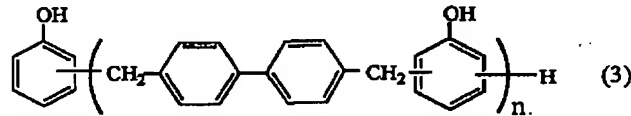


(2)

【0009】(式中のnは1から10までの整数を示す)

【0010】

【化8】

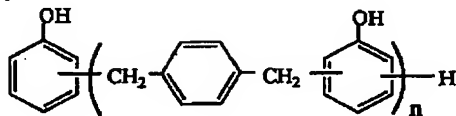


(3)

【0011】(式中のnは1から10までの整数を示す)

【0012】

【化9】

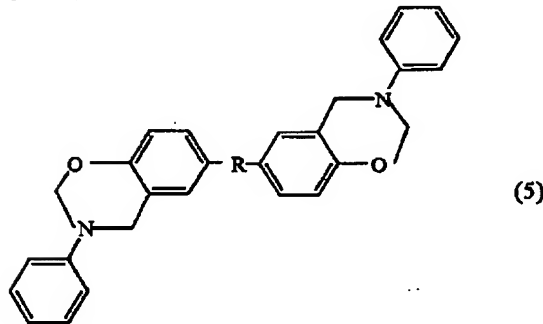


30

【0013】(式中のnは1から10までの整数を示す)

【0014】

【化10】



(5)

【0015】(式(5)中、Rは直接結合又は炭素数1から3までの炭化水素を、nは1から10までの整数をそれぞれ示す)

(2)式(1)及び／又は式(2)で示されるエポキシ樹脂中のエポキシ基と式(3)及び／又は式(4)で示

される硬化剤中のフェノール性水酸基の比が1/0.8~1.0で、式(5)で示されるオキサジン類のモル数は式(1)及び／又は式(2)のエポキシ樹脂のエポキシ基1当量当たり0.05~0.3モルである、(1)記載の難燃性エポキシ樹脂組成物、(3)(1)又は(2)に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物、に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるエポキシ樹脂は、式(1)及び／又は式(2)で示されるものであれば良く、具体的には、式(1)で示されるものとしては、商品名NC-3000P(日本化薬株式会社製)が挙げられ、又式(2)で示されるものとしては、式(4)で示されるフェノール類を常法によりエポキシ化する事により得られる。難燃性を損なわない限りで、電気・電子部品用に通常使用される他のエポキシ樹脂を併用することが出来る。

40

【0017】さらに、電気・電子用に使用されるため、加水分解性塩素の濃度が低いものが好ましい。エポキシ樹脂をジオキサランに溶解し、1規定のKOH/エタノールで還流下30分処理した時の脱離塩素量で規定される加水分解性塩素が0.2重量%以下のものが好ましく、0.15重量%以下のものがより好ましい。

【0018】本発明で使用される式(3)で示される硬化剤としては、MEH-7851(明和化成株式会社製)等、同様に(4)で示される硬化剤としては、ミレックスXLC-225(三井化学株式会社製)等が例示

50

される。

【0019】本発明で硬化剤として使用される式

(3)、式(4)の使用量は、式(1)、式(2)のエポキシ樹脂のエポキシ基に対し、硬化剤のフェノール性水酸基が0.8~1.0当量が好ましく、より好ましくは0.85~0.95当量である。0.80当量未満の場合未反応エポキシ基が多くなり、特に、トランスファー成型時の作業性が低下する。1.0当量を越える場合、未反応硬化剤量が多くなり、熱的及び機械的物性が低下して好ましくない。

【0020】本発明で使用される式(5)で示される化合物としては、例えば、相当するジフェノール類、アニリン、フォルムアルデヒドを脱水、縮合する事により得ることが出来る。ジフェノールがビスフェノールAの場合、B-a型ベンゾオキサジン(四国化成工業株式会社製)等が例示される。

【0021】本発明で使用される硬化促進剤としては、エポキシ樹脂用の通常の硬化促進剤を使用することができるが、使用しうる硬化促進剤の例を挙げるとトリフェニルフォスフィン、ビス(メトキシフェニル)フェニルフォスフィン等のフォスフィン類、2メチルイミダゾール、2エチル4メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリスジメチルアミノメチルフェノール、ジアザビスクロウンデセン等の3級アミン類等が例示される。

【0022】硬化促進剤の使用量は、エポキシ樹脂100重量部当り、0.2~6.0重量部が好ましく、より好ましくは、0.4~4.0重量部である。

【0023】本発明で使用する式(5)で示されるオキサジン化合物のモル数は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量当たり、0.05~0.3モルが好ましく、0.10~0.25モルがより好ましい。0.1モル未満では、難燃化の効果が少なく好ましくない。又、0.3モルを越えると、トランスファー成型時の作業性が低下し好ましくない。

【0024】更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じ、無機充填材、顔料、離型剤、シランカップリング剤、柔軟剤等を添加することが出来る。特に、不燃性無機充填材の添加は、本組成物の難燃性を向上させる効果が望めるので、作業性、硬化後の物性に支障がない限り、添加することが好ましい。使用しうる不燃性無機充填材の具体例としては、水酸化アルミ、水酸化マグネシウム、水酸化鉄等の水酸化物、錫酸亜鉛、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、窒化アルミ、窒化珪素等が例示される。

【0025】本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を所定の割合で、均一に混合することにより得ることがで

表1

| 実 施 例 |   |   | 比 較 例 |   |   |
|-------|---|---|-------|---|---|
| 1     | 2 | 3 | 1     | 2 | 3 |

○組成比

きる。本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることが出来る。例えば、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機充填材、顔料、離型材、シランカップリング剤等を60~110℃の温度で押出機、ロール、ニーダー等で混合することにより、均一な混合物を得ることが出来る。

【0026】得られたエポキシ樹脂の混合物を注型、トランスファー成型機等を用いて成型し、更に170~200℃で2~10時間後硬化することにより硬化物を得ることが出来る。

【0027】以下に、実施例により、本発明を更に詳細に説明する。また、実施例中特に、断わりが無い限り、部は重量部を示す。

【0028】実施例1、2、3、比較例1、2、3

表1に示す配合物をミキシングロールにて、均一に混合しエポキシ樹脂組成物を得た。この組成物を粉碎し、タブレットマシンでタブレットを得た。得られたタブレットをトランスファー成型機で、成型し、10×4×90mmの試験片を成型した。この試験片を180℃×6時間後硬化を行った。この試験片をクランプに垂直に保持し、バーナーの炎を19mmの青色炎に調節し、試験片の下端中央部に炎の9.5mmを10秒接炎する。接炎後バーナーを離して、燃焼継続時間を測定する。消炎後、直ちに10秒接炎した後、バーナーを離し、燃焼継続を測定する。各サンプル10本の平均値を表1に示す。

【0029】使用した、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤を下記に示す。

エポキシ樹脂

A：式(1)エポキシ樹脂(NC-3000P、エポキシ当量274g/eq.、日本化薬株式会社製)  
B：式(2)エポキシ樹脂(XP-2030、エポキシ当量238g/eq.、日本化薬株式会社製)

硬化剤

C：式(3)の硬化剤(MEH-7851、水酸基当量206g/eq.、明和化成株式会社製)  
D：式(4)の硬化剤(ミレックスXLC-225L、水酸基当量170g/eq.、三井化学株式会社製)

3. 硬化促進剤

40 TPP：トリフェニルフォスフィン(純正化学株式会社製)

4. 添加物

E：式(5)のジフェノールがビスフェノールAのオキサジン(B-aオキサジン、四国化成工業株式会社製)

【0030】

| 7           |      |      |      |      |      | 8    |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| エポキシA       | 100  | 100  | —    | 100  | 100  | —    |
| エポキシB       | —    | —    | 100  | —    | —    | 100  |
| 硬化剤C        | —    | 67.6 | —    | 75.2 | —    | —    |
| 硬化剤D        | 55.8 | —    | 64.2 | —    | 62.0 | 71.4 |
| 添加剤E        | 16.9 | 16.9 | 19.4 | —    | —    | —    |
| T P P       | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.0  | 1.0  | 1.0  |
| ○燃焼継続時間 (秒) |      |      |      |      |      |      |
| 1 回目        | 1.0  | 1.0  | 1.5  | 1.8  | 2.0  | 2.2  |
| 2 回目        | 2.9  | 2.8  | 3.2  | 4.0  | 4.5  | 5.3  |

【0031】表1に見られるように、本発明のエポキシ 10  
樹脂組成物は、燃焼テストにおいて、燃焼継続時間が、  
添加剤を加えていない比較例1、2、3と比べ1回目、  
2回目共にかなり短くなっており、難燃性に優れている  
ことが分かる。

#### 【0032】

【発明の効果】難燃性にすぐれ、且つ環境汚染の懸念の  
あるハロゲン、アンチモン、リンを含有しないエポキシ  
樹脂組成物が得られた。本発明のエポキシ樹脂組成物は  
電気・電子部品用に最適である。